

VERSUCHE

zur Darstellung von Di-tert.-alkyl-aminen

Hans Dietrich

VERSUCHE

zur Darstellung von Di-tert.-alkyl-aminen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Hans Dietrich
aus
München

1958



Berichterstatter: 1. Professor Dr. F. Klages
2. Professor Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 24. VI. 1958

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Universitätslaboratorium in München in der Zeit von Juli 1955 bis Dezember 1957 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Friedrich Klages,
herzlich zu danken für die vielen Anregungen zu dieser Arbeit und die mir gewährte Unterstützung.

Weiterhin möchte ich nicht versäumen,
Herrn Professor Dr. R. Huisgen, Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab und Herrn Professor Dr. E. Wiberg zu danken, für die Ausbildung und Förderung, die sie mir durch ihr Wirken vermittelten.

Nicht zuletzt gilt mein Dank den Kollegen aus dem PL Klages für die gute Gemeinschaft, die das Arbeiten sehr förderte und erleichterte.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet

INHALT

	Seite
Einleitung	1
<u>Theoretischer Teil</u>	
I. Allgemeine Überlegungen	3
II. Versuche zur Darstellung t-butylierter Stickstoffverbindungen durch Übertragung eines t-Butylcarbonium-ions	3
1. Alkylierungsversuche mit t-Butylsulfat in stark saurem Medium	5
2. Alkylierungsversuche mit t-Butylacetat	6
III. Versuche zur Darstellung von 1-Brom-bicyclo-(2, 2, 2)-octen	7
1. Theoretische Grundlagen	7
2. Neue Methode zur Darstellung von Bicyclo-(2, 2, 2)-octen	11
3. Versuche, Bicyclo-(2, 2, 2)-octen am Brückenkopf-C-Atom zu halogenieren	13
4. Konstitutionsaufklärung des erhaltenen Bromproduktes	14
IV. Versuche zur Synthese des t-Alkylrestes am bereits substituierten Stickstoffatom	18
V. Versuche zur Alkylierung t-butylierter Stickstoffverbindungen durch Übertragung eines t-Butyl-carbeniat-ions	20
<u>Praktischer Teil</u>	
1. Versuch zur t-Butylierung von t-Butylacetamid mit t-Butylsulfat	22
2. Versuch zur t-Butylierung von t-Butylsenföf mit t-Butylsulfat	22
3. Versuch zur Alkylierung von t-Butylamin mit t-Butylacetat	23

VIII

	Seite
4. Zur Darstellung von Cyclohexen-on	23
5. Darstellung von 1-Acetoxy-cyclohexa-dien	23
6. Versuch zur Umsetzung von 1-Acetoxy-cyclohexa-dien mit Acrolein	25
7. Zuroxydativen Decarboxylierung von Bicyclo-(2, 2, 2)-octan-2, 3-dicarbonssäure-anhydrid	25
8. Decarbonylierung von Bicyclo-(2, 2, 2)-octenyl-5-formaldehyd	25
9. Acetalisierung von Bicyclo-(2, 2, 2)-octenyl-5-formaldehyd	26
10. Modellreaktion zur Bromierung von bicyclischen Olefinen mit N-Brom-succinimid	26
11. Bromierung von Bicyclo-(2, 2, 2)-octen mit N-Brom-succinimid	26
12. Versuch, das Bromprodukt aus Versuch 11 mit Silberoxyd in wässrigem Aceton zu verseifen	28
13. Parallelversuch mit Isopropylbromid	29
14. Versuch zur Reinigung des Reaktionsproduktes aus Versuch 12 a)	29
15. Oxydation des aus Versuch 12 gewonnenen ungesättigten Produktes	30
16. Die Kohlenmonoxyd-Abspaltung des bei Versuch 15 erhaltenen Oxydationsproduktes	31
17. Umsetzen des aus Versuch 14 gewonnenen Reaktionsproduktes mit Salpetersäure	31
18. Versuche zur Darstellung Schiff'scher Basen im Bombenrohr	31
19. Versuch zur Darstellung von Silberjodidkomplexen von Jodiden Schiff'scher Basen aus Cyclohexanon	32
20. Zur Darstellung von t-Butyl-lithium	32

	Seite
21. Umsetzung von t-Butyl-lithium mit t-Butylchloramin	33
Literaturverzeichnis	34
Lebenslauf	35

Einleitung

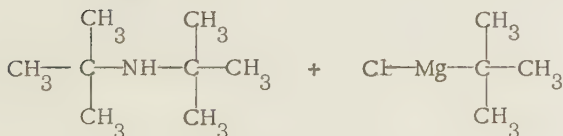
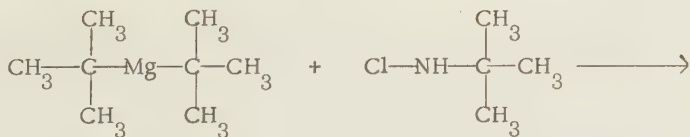
Das Problem, zwei tertiäre Alkylreste an ein Atom zu bringen, bereitet bereits beim Kohlenstoff erhebliche Schwierigkeiten und ist beim Stickstoff bisher nur sehr unbefriedigend gelöst.

Die naheliegende Alkylierung von Ammoniak oder t-Butylamin mit t-Butylhalogenid scheitert an der die Alkylierung stets begleitenden Konkurrenzreaktion, der Abspaltung von Halogenwasserstoff (HX) zum Olefin, die in den genannten Fällen stets zur Hauptreaktion wird:



In der Literatur wurde deshalb bisher auch nur eine einzige Alkylierungsreaktion beschrieben, die Umsetzung von t-Butylamin mit t-Butyljodid, die nach Angaben von W. Rudneff¹⁾ zum Di-t-butylamin-hydrojodid führen sollte. F. Klages und R. Heinle²⁾ haben diese Angaben als falsch erkannt und nachgewiesen, daß es sich um ein Anlagerungsprodukt von zwei Mol t-Butylamin an ein Mol Jodwasserstoffsäure handelte.

1941 gelang es F. Klages und G. Nöber³⁾ auf einem Umweg Di-t-butylamin herzustellen. Sie ließen auf t-Butylchloramin die Grignard-Verbindung von t-Butylchlorid einwirken und erhielten, in allerdings schlechter Ausbeute, ein wenig reines Produkt:



Nun wäre es aber außerordentlich wünschenswert ein Di-t-alkylamin in reiner Form zur Verfügung zu haben, da man dann eine Reihe von wissenschaftlichen Problemen entscheiden könnte.

Es war das Thema der vorliegenden Arbeit Wege zu suchen, um die oben genannten Schwierigkeiten zu überwinden.

Theoretischer Teil

I. Allgemeine Überlegungen

Wie aus einem Kalottenmodell ersichtlich ist der Aufbau von Di-t-alkylaminen zwar ohne wesentliche Spannung, wohl aber nur bei starker Verzahnung der Methyl- oder Methylengruppen möglich. Es treten dabei zweifellos schon gewisse Abstoßungskräfte der benachbarten Wasserstoffatome auf. Obwohl aus diesem Grunde die Synthese von Di-t-alkylaminen auf sterische Schwierigkeiten stoßen dürfte, sollte sie aber grundsätzlich doch möglich sein, wie die Existenz von Di-t-butylketon und Di-t-butylmethan zeigt ⁴⁾.

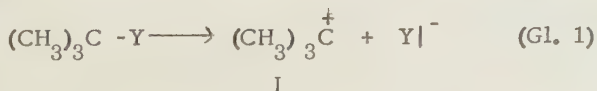
Für den einzuschlagenden Syntheseweg lassen sich formal zwei Möglichkeiten ableiten:

1. Man kann versuchen Ammoniak zweimal oder - was das gleiche ist - ein vorgegebenes t-Alkylamin einmal mit einem t-Alkylrest zu substituieren.
2. Man kann versuchen, in ein t-Alkylamin einen relativ wenig raumbesprechenden zweiten Rest einzuführen, der sich anschließend in einer Folgereaktion zu einer t-Alkylgruppe ausbauen läßt. Dieser Vorschlag entspricht dem bei sterisch schwierigen Synthesen üblichen Verfahren, den kleinsten Rest am Ende einer Mehrstufenreaktion einzubauen.

In den folgenden Abschnitten seien die verschiedenen Möglichkeiten im einzelnen diskutiert.

II. Versuche zur Darstellung t-butylierter Stickstoffverbindungen durch Übertragung eines t-Butylcarbonium-ions

Die Alkylierungsreaktion besteht formal in einer Übertragung von Carbonium-ionen. Da die zur Abgabe von t-Butylcarbonium-ionen geeigneten t-Butylderivate überwiegend nach dem S_N1 - bzw. $E1$ -Mechanismus reagieren, ist der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Schritt bei der Alkylierung die Dissoziation in das mehr oder weniger freie Carbonium-ion I und das Säurean-ion Y^- :



Das t-Butylcarbonium-ion hat zwei Möglichkeiten sich zu stabilisieren:

1. Es kann eine Base, z. B. $\bar{\text{N}}\text{H}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$, alkylieren, wobei das gewünschte Di-t-butylamin (in Form seines H-Y-Salzes) entstehen würde.
2. Es kann ein Proton an das im allgemeinen basische Reaktionsmedium abgeben, wobei sich Isobuten bildet:



Die genannten Reaktionen sind Konkurrenzreaktionen. Die Entscheidung darüber, welche Möglichkeit zur Haupt- und welche zur Nebenreaktion wird, hängt neben den äußeren Bedingungen sehr von der Natur des Alkylrestes ab, der übertragen werden soll.

Tabelle 1⁵⁾ zeigt an einigen typischen Beispielen, daß beim Übergang von primären zu sekundären und tertiären Alkylgruppen die Eliminierungsreaktion vor der Substitutionsreaktion mehr und mehr zum Zuge kommt. Hier erhält man in dem angeführten Falle der Umsetzung von t-Butylbromid mit Natriumalkoholat schon mehr als 97% Isobuten.

Tabelle 1

Einfluß des Restes R auf die Konkurrenz von $\text{S}_{\text{N}}2$ und $\text{E}2$
 $\text{R-Br} + \text{NaOC}_2\text{H}_5$ in Alkohol

Alkylbromid	Temp. °C	$10^5 k_2 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$		Olefin
		$\text{S}_{\text{N}}2$	$\text{E}2$	
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$	55	172	1,6	0,9
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$	55	54,7	5,3	8,9
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-Br}$	55	39,6	4,3	9,8
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-Br}$	55	35,7	3,5	8,9
$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-Br}$	55	5,8	8,5	59,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$	55	32	561	94,6
$\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$	25	0,058	0,237	80,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CHBr-CH}_3$	25	0,075	0,347	82,2
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-CHBr-CH}_3$	25	0,067	0,276	80,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CHBr-C}_2\text{H}_5$	25	0,054	0,401	88,1
$\text{CH}_3\text{-CBr-(CH}_3)_2$	25	< 0,1	4,17	> 97
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CBr-(CH}_3)_2$	25	< 0,2	9,44	> 97

Unter diesen Umständen scheint eine direkte Alkylierung von Ammoniak oder t-Butylamin nicht ohne weiteres möglich zu sein. Daß t-Butylierungen an Stickstoffverbindungen aber trotzdem durchführbar sind, zeigt der Versuch von A. Schneegans⁶⁾, auf Grund dessen man Harnstoff mit t-Butylbromid und basischem Bleioxyd in 30 % d. Th. in N-t-Butylharnstoff überführen kann. Es kommt also bei derartigen t-Alkylierungen sehr auf die äußeren Reaktionsbedingungen an.

So könnte man daran denken eine t-Butylierung im stark sauren Medium durchzuführen, da hier nach Gl. 2 die Bildung von Isobuten durch die hohe Protonenkonzentration weitgehend zugunsten des t-Butylcarbonium-ions zurückgedrängt sein dürfte. Dadurch sollte das Carbonium-ion eine größere Chance haben sich im Sinne einer Alkylierungsreaktion umzusetzen.

Hierbei tritt allerdings eine neue Schwierigkeit auf. t-Butylamin liegt unter den geforderten Bedingungen als nicht basisches Ammonium-ion vor und kann infolgedessen nicht mehr alkyliert werden. Man muß also nach einem entsprechend schwach basischen Derivat des t-Butylamins suchen, das in dem stark sauren Medium - zumindest im Gleichgewicht - noch in ausreichender Konzentration als freie und damit alkylierbare Base vorhanden ist. Eine solche Substanz sollte das N-t-Butylacetamid sein.

Gestützt wurde diese Überlegung durch das Ergebnis einer Arbeit von L. I. Smith und D. H. Emerson⁷⁾. Den Autoren gelang es Harnstoff in konz. Schwefelsäure mit Hilfe von intermediär entstehendem t-Butylsulfat (aus t-Butanol und Schwefelsäure) in 30 %iger Ausbeute in N-t-Butylharnstoff überzuführen.

Wir haben deshalb die im folgenden beschriebenen Versuche durchgeführt:

1. Alkylierungsversuche mit t-Butylsulfat in stark saurem Medium

t-Butylacetamid wurde in konz. Schwefelsäure 20 Stunden mit t-Butanol, das dabei intermediär in t-Butylsulfat übergeht, behandelt. Es trat aber keine Reaktion ein und nach dem Aufarbeiten konnte die Ausgangsverbindung unverändert und praktisch quantitativ zurückgewonnen werden. Demnach ist es zwar gelungen die Eliminierungsreaktion hintanzuhalten, da die Entstehung von Isobuten nicht beobachtet wurde, doch war die sterische Behinderung für die Einführung eines zweiten t-Butylrestes zu groß um von dem angewandten Reagens überwunden zu werden. Da t-Butylsulfat auch in diesem sauren Medium bei erhöhter Temperatur unter Bildung von Isobuten zerfällt, war eine wesentliche Verschärfung der Reaktionsbedingungen hier nicht möglich.

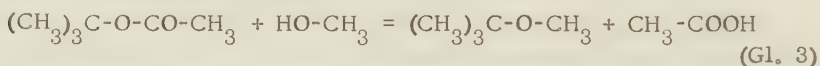
Ein anderes Säurederivat des t-Butylamins, das u. U. einer Alkylierungs-

reaktion zugänglich sein könnte, liegt im t-Butylsenfö1 vor. Dieses kann nämlich nach Versuchen von E. Schmidt und Mitarbeiter ⁸⁾ mit konz. Ameisensäure in N-t-Butyl-formamid übergeführt werden, ist also grundsätzlich am Stickstoff noch substituierbar.

Wir setzten daher t-Butylsenfö1 ebenfalls mit t-Butylsulfat (diesesmal in Form von mit Eisessig verdünnter Schwefelsäure und t-Butanol) um und dehnten die Versuchsdauer, bei der höchst möglichen Arbeitstemperatur von 50°, auf mehrere Wochen aus. Aber auch hier trat nicht der geringste Alkylierungseffekt ein.

2. Alkylierungsversuche mit t-Butylacetat

Als neuartiges und noch wenig untersuchtes t-Alkylierungsmittel kam schließlich noch t-Butyl-acetat ⁹⁾ in Frage. Während im allgemeinen Carbonsäureester nur eine acylierende Spaltung erleiden und infolgedessen nur als Acylierungsmittel Verwendung finden können, spaltet t-Butylacetat bei der Hydrolyse und Alkoholyse zwischen dem Sauerstoff und dem Alkylrest auf, wobei der Alkylrest ohne Eliminierungsreaktion auf ein entsprechendes Medium übertragen wird. Dieser Reaktionsverlauf ist im Falle der Alkoholyse mit Methanol mit Sicherheit am alleinigen Auftreten des t-Butyl-methyläthers als Reaktionsprodukt erkenntlich:



Die Reaktion wird durch Protonen katalysiert.

Wir unternahmen deshalb einige Versuche in dieser Richtung und setzten t-Butylamin mit t-Butylacetat um. Die Verwendung eines stark sauren Katalysators schied wegen der Anwesenheit des freien Amins aus. Wir arbeiteten aus diesem Grunde unter Zusatz von etwas t-Butylammoniumhydrobromid im Bombenrohr bei 120°.

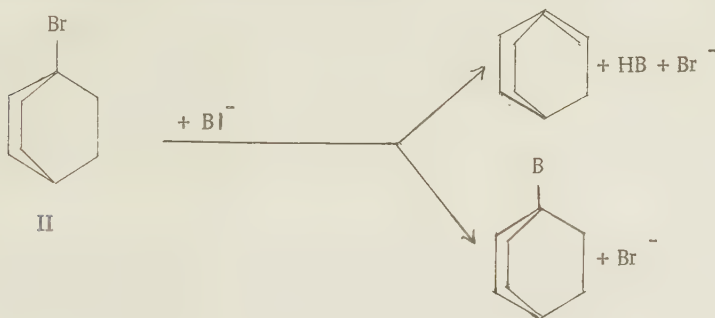
Aber auch diesesmal war kein wesentlicher Umsatz eingetreten, denn außer sehr wenig Isobuten und ebensowenig t-Butylammoniumacetat fanden wir die praktisch unveränderten Ausgangssubstanzen vor. Die Bildung der genannten Nebenprodukte deutet darauf hin, daß unter den Reaktionsbedingungen bereits eine geringfügige Spaltung des t-Butylacetats in Essigsäure und Isobuten stattfand. Unter diesen Umständen schien es wenig aussichtsreich die Reaktionsbedingungen zu verschärfen. Wir haben deshalb auch diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

III. Versuche zur Darstellung von 1-Brom-bicyclo-(2, 2, 2)-octan

1. Theoretische Grundlagen

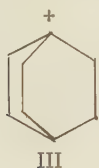
Die in den vorhergehenden Abschnitten als Konkurrenzreaktion zur Alkylierung aufgezeigte Olefinbildung sollte sich vermeiden lassen, wenn man von t-Alkylhalogeniden ausgeht, die aus irgend welchen Gründen nicht zur Bildung eines entsprechenden Olefins befähigt sind.

Diese Eigenschaft kann man vom 1-Brom-bicyclo-(2, 2, 2)-octan (II) erwarten; denn hier ist die Ausbildung einer vom Brückenkopf-C-Atom ausgehenden Doppelbindung aus Spannungsgründen (Bredt'sche Regel!) nicht möglich. Es muß demnach erwartet werden, daß sich II mit einer Base $B\bar{I}^-$ nur unter Alkylierung dieser Base umsetzen kann:



Die Richtigkeit dieser Forderung haben u. a. W. v. E. Doering und Mitarbeiter ¹⁰⁾ am 1-Brom-bicyclo-(2, 2, 2)-octan und anderen Verbindungen bewiesen. Bei diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß das Bicyclo-(2, 2, 2)-octan-System (II) sich gegenüber anderen bicyclischen Systemen durch die Spannungslosigkeit seines Moleküls auszeichnet ¹¹⁾. Das war bei der von uns beabsichtigten Alkylierung von besonderem Interesse, da eine Reaktion um so schneller und leichter verläuft, je leichter sich das Carbonium-ion III bildet. Die angeführten Untersuchungen von Doering ergaben für die Bildung von III einen geringeren Energieaufwand, als für die Bildung des entsprechenden Carbonium-ions des Bicyclo-(1, 2, 2)-heptans (IV). IV benötigt auf Grund der größeren Ringspannung des Kohlenwasserstoffes (V), sehr viel mehr Energie, da das entstehende Carbonium-ion mit seinen drei sp^2 -Bindungen bestrebt ist diese annähernd in eine Ebene zu bringen, was beim Bicyclo-(2, 2, 2)-octan-System unter großem Energieaufwand gerade noch möglich zu

sein scheint ¹²⁾.



(Gl. 4)

Ein weiterer Vorteil der von uns ins Auge gefaßten Substanz ließ sich darin erblicken, daß Reaktionen an "Brückenkopf-C-Atomen" ohne jede Konfigurationsänderung vor sich gehen müssen, da das angreifende Teilchen sich nur von vorne dem zu ersetzenden Substituenten nähern kann.

Ein Nachteil bestand in der auffallend großen Reaktionsträgheit solcher Brückenkopfhalogenide gegenüber anderen *t*-Alkylhalogeniden. So wurde von W. v. E. Doering ¹⁰⁾ für I bei 100° in 70 %igem wässrigem Dioxan eine Solvolysenkonstante von $0,68 \text{ mal } 10^{-6} \text{ sec.}^{-1}$ ermittelt, während *t*-Butylbromid bei 100° in 80 %igem wässrigem Alkohol eine solche von $0,82 \text{ sec.}^{-1}$ aufweist.

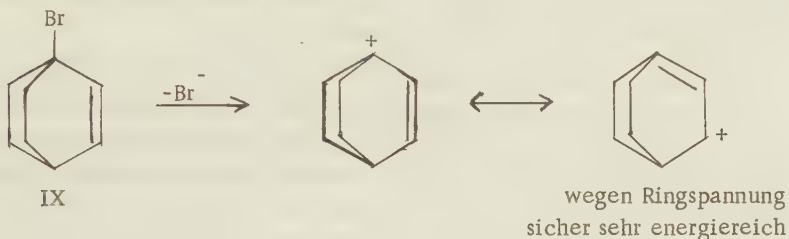
Eine derart niedrige Konstante bedeutet aber, daß eine Alkylierung mit II zwar grundsätzlich möglich sein sollte, wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit aber ziemlich scharfe Bedingungen erfordern würde. Es mußte daher nach einer Methode Ausschau gehalten werden, die es ermöglicht, das Halogen an einem Brückenkopf-C-Atom zu aktivieren.

So konnte man daran denken, in das Molekül eine C=C-Doppelbindung einzuführen, da sich das Brückenkopfhalogend dann in Allylstellung zur Doppelbindung befindet. Allylhalogenide sind aber ob ihrer Reaktionsfähigkeit bekannt. Im Falle des geforderten 1-Brom-bicyclo-(2, 2, 2)-octens (IX) allerdings durfte sicher nicht mit dem vollen Allyleffekt gerechnet werden, da dieser ja auf der Mesomerie des bei der Abspaltung des X-Anions zurückbleibenden Restmoleküls beruht:



(Gl. 5)

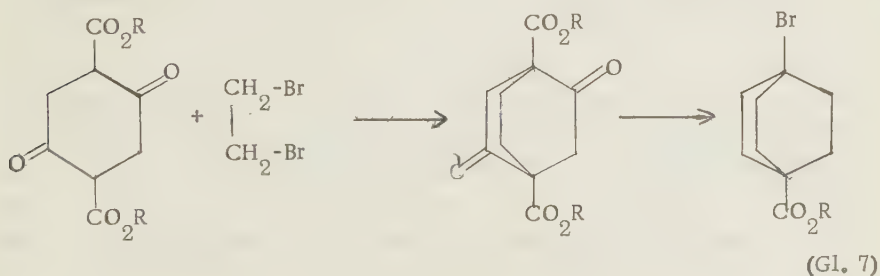
Das hieße bei IX aber, daß sich am Brückenkopf-C-Atom eine C=C-Doppelbindung ausbilden müßte. Gerade das aber ist aus Spannungsgründen (Bredt'sche Regel, siehe oben) nicht möglich:



Mit einer gewissen Restmesomerie könnte allerdings gerechnet werden, da die Mesomerie beim Verlassen der ebenen Substituenten-Anordnung an den Doppelbindungs-C-Atomen nicht plötzlich aufhört, sondern nur proportional dem $\cos^2$ des Deformationswinkels abnimmt. Es ist daher zu erwarten, daß IX auf jeden Fall reaktionsfähiger ist als II.

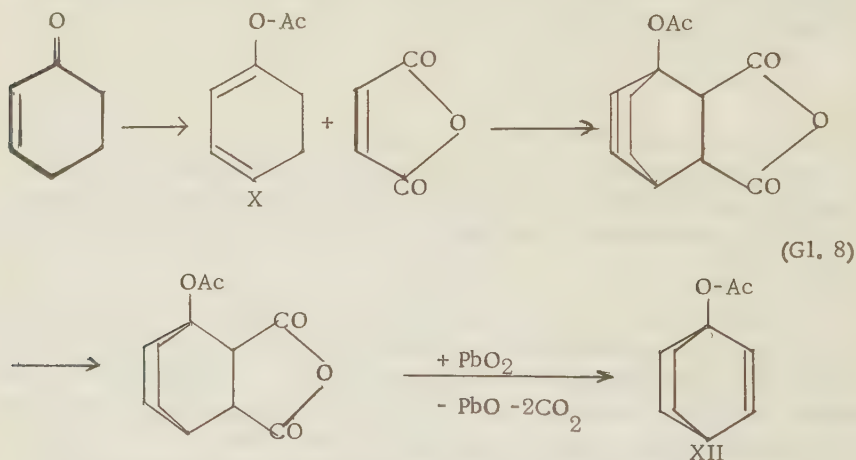
Wir wählten die Verbindung IX, die in der Literatur noch nicht beschrieben war und versuchten sie als Ausgangsmaterial darzustellen. Hierbei ist zunächst die Schwierigkeit der Einführung von Halogen oder einen durch Halogen ersetzbaren Substituenten an das Brückenkopf-C-Atom des bicyclischen Systems zu überwinden.

Dieses Problem wurde von J. D. Roberts und Mitarbeiter¹⁴⁾ indirekt gelöst. Sie gingen vom Cyclohexandion-2, 5-dicarbonsäure-ester-1, 4 aus und fügten über das Natriumsalz dieser Verbindung mit Hilfe von Äthylenbromid den zum Bicyclo-(2, 2, 2)-octansystem noch fehlenden Ringarm ein. Dabei erhielten sie das 1, 4-Dicarbäthoxy-bicyclo-(2, 2, 2)-octan-dion-2, 5:



Hier sitzen die beiden veresterten Carboxylgruppen an den Brückenkopf-C-Atomen. Carboxylgruppen lassen sich aber über den Hunsdiecker-Abbau durch Brom ersetzen, womit das Problem der Einführung von Halogen an ein Brückenkopf-C-Atom grundsätzlich gelöst wäre. Leider sind die Ausbeuten dieser Methode so gering, daß sie für unsere Zwecke ausschied.

Eine andere Möglichkeit wählte W. v. E. Doering¹⁵⁾. Auch er ging hierzu von einem Cyclohexanderivat aus, das bereits an dem späteren Brückenkopf-C-Atom einen geeigneten Substituenten trug. Es war dies der aus Cyclohexanon erhältliche Enolester X, an den sich Maleinsäureanhydrid im Sinne einer normalen Diensynthese zum 1-Acetoxy-bicyclo-(2, 2, 2)-octen-5, 6-dicarbonsäure-anhydrid XI addiert. Nach Hydrierung der C=C-Doppelbindung wurde die seitenständige Carbonsäureanhydridgruppe durch oxydative Decarboxylierung mit Bleidioxid entfernt, wobei der ungesättigte Ester XII entsteht. Bei diesem sollte der Austausch der O-Acetylgruppe gegen Halogen ohne größere Schwierigkeiten möglich sein¹⁵⁾.



Wir haben diesen Syntheseweg bis hierher nachgearbeitet und festgestellt, daß vor allem die Bildung des reinen Enolacetats X erhebliche Schwierigkeiten bereitet; eine Tatsache, die Doering später in einem Gespräch bestätigte. Infolgedessen führte schon die Addition von Maleinsäureanhydrid in wesentlich geringerer Ausbeute zum 1-Acetoxybicyclo-(2, 2, 2)-octen-5, 6-dicarbonsäureanhydrid, als Doering in seiner Vorschrift angibt, so daß dieser Weg wenig aussichtsreich war.

Es mußte daher nach einer neuen Möglichkeit Ausschau gehalten werden. Dabei schien es zweckmäßig, zunächst einmal vom Bicyclo-(2, 2, 2)-octen (XIII)

selbst auszugehen, da von diesem Bicyclus aus die Einführung von Brom in 1-Stellung in Form einer Allylbromierung möglich sein sollte. Allerdings wäre es dazu erforderlich, für dieses Olefin eine brauchbarere Darstellungsmethode zu finden ^{†)}.



XIII

2. Neue Methode zur Darstellung von Bicyclo-(2, 2, 2)-octen

Der Aufbau des bicyclischen Systems geschah mit Hilfe einer Diensynthese. Hierfür boten sich zwei Möglichkeiten an: man konnte an Cyclohexa-dien einerseits Maleinsäureanhydrid ¹³⁾, andererseits Acrolein ²⁸⁾ anlagern.

Im Falle des bei der Verwendung von Maleinsäureanhydrid zu erwartende Bicyclo-(2, 2, 2)-octen-5, 6-dicarbonsäureanhydrids käme nach Hydrierung der C=C-Doppelbindung für die anschließende Eliminierung der Anhydridgruppe die oxydative Decarboxylierung nach W. v. E. Doering ¹⁷⁾ in Betracht. Diese würde in Analogie zu Gl. 8 unmittelbar zum gewünschten Olefin XIII führen.

Wir haben diesen Weg nachgearbeitet und in Übereinstimmung mit der Literatur in 16 % d. Th. Bicyclo-(2, 2, 2)-octen erhalten. Präparativ ist jedoch diese Methode kaum zu empfehlen, da man die Kohlendioxyd-Abspaltung nur in 2-g-Ansätzen durchführen kann.

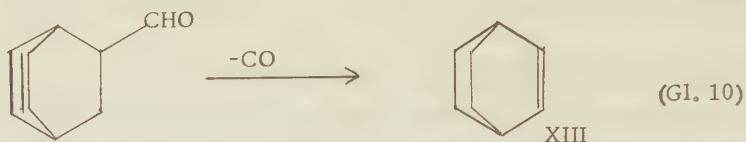
Lagert man jedoch an das Cyclohexa-dien Acrolein an, so erhält man den Bicyclo-(2, 2, 2)-octenyl-5-formaldehyd (XIV):



W. v. E. Doering und Mitarbeiter ¹⁹⁾ haben eine Decarbonylierung des gesättigten Aldehyds mit Hilfe von Peroxyd (ohne Angabe der Ausbeute) beschrieben. Ob der Eleganz dieser Reaktion, die zuerst von S. Winstein und

^{†)} Die Methoden von R. Seka und O. Tramposch ¹⁶⁾ und von Doering und Mitarbeiter ¹⁵⁾ sind zum Teil sehr umständlich und liefern minimale Ausbeuten. Die Methode von I. Hine und Mitarbeiter ¹⁸⁾ wäre an sich sehr bequem, konnte aber leider nie von uns reproduziert werden.

Mitarbeiter ²⁰⁾ gefunden wurde, reizte es uns, diese Möglichkeit näher zu untersuchen und zu prüfen, ob sich eine analoge Reaktion auch am ungesättigten Aldehyd XIV durchführen läßt:



Dies gelang tatsächlich, wobei in den ersten Versuchen Ausbeuten von 8-9 % d. Th. an dem gewünschten Bicyclo-(2, 2, 2)-octen erreicht wurden. Die nahe-
liegende Frage, was mit den restlichen 91-92 % des Reaktionsgutes geschah,
konnte ebenfalls bald geklärt werden.

Es zeigte sich nämlich, daß das in das Reaktionsgemisch eintauchende Thermometer trotz steigender Ölbadtemperatur nach kurzer Zeit unaufhaltsam sank, um später wieder anzusteigen. Diese auffallende Beobachtung ließ sich treffend erklären, wenn man annahm, daß der sehr hoch siedende Aldehyd XIV sich in Umkehrung der Diensynthese zersetzt. Die hierbei entstehenden Zerfalls-
produkte Cyclohexadien und Acrolein weisen einen relativ niedrigen Siedepunkt auf und verursachen so das anfängliche Sinken der Temperatur; im Zuge von
Folgereaktionen polymerisieren sie zu höhersiedenden Substanzen, was ein
Wiederansteigen des Thermometers zur Folge hat. Beim Aufarbeiten des Re-
aktionsgutes fand sich im Rückstand dementsprechend auch ein nach Acrolein
riechendes Harz.

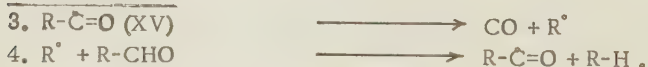
Dieser Hypothese Rechnung tragend wurde die Umsetzung zur Zurück-
drängung der Gegenreaktion der Diensynthese im Autoklaven bei 150° vorge-
nommen. Diese an sich hohe Reaktionstemperatur war aus den nachstehenden
Gründen erforderlich;

1. Nach S. Winstein verläuft die Reaktion im Sinne des folgenden Reaktions-
mechanismus:

Kettenstart:



Reaktionskette:



Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dabei, wie üblich, von der langsamsten
Teilreaktion, dem Zerfall des Radikals XV (Reaktion 3) ab. Diese tritt aber
erst oberhalb 120° mit ausreichender Geschwindigkeit ein.

2. Die Halbwertszeit des verwendeten Peroxyds soll nicht zu klein sein, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Diese Bedingungen konnten nur mit der angegebenen Temperatur von 150° und mit Hilfe von Di-*t*-butyl-peroxyd erreicht werden.

3. Die Einstellung des Gleichgewichtes der Diensynthese mit ausreichender Geschwindigkeit erfordert Reaktionstemperaturen von oberhalb 120° .

Durch Verwendung eines Autoklaven gelang es, Bicyclo-(2, 2, 2)-octen in Ausbeuten von 33-48 % der Theorie in eleganter Reaktion zu erhalten.

Da die Diensynthese von Cyclohexa-dien mit Acrolein in ca. 60 % d. Th. zum Bicyclo-(2, 2, 2)-octenyl-5-formaldehyd führt, der sich wiederum bis zu 48 % d. Th. in das Bicyclo-(2, 2, 2)-octen überführen läßt, ist dieses bisher nur schwer und in geringen Ausbeuten erhältliche Produkt durch diesen neuen Syntheseweg nunmehr in ca. 30 % d. Th. aus Cyclohexa-dien darstellbar und somit zu einer präparativ zugänglichen Substanz geworden.

3. Versuche, Bicyclo-(2, 2, 2)-octen am Brückenkopf-C-Atom zu halogenieren

Die schließlich noch fehlende Bromierung von XIII am Brückenkopf-C-Atom sollte deshalb ohne störende Nebenreaktionen verlaufen, weil nur die beiden Brückenkopf-C-Atome sich in Allylstellung zur Doppelbindung befinden und daher nicht die Bildung eines Isomerengemisches zu erwarten war.

Sie wurde nach dem Verfahren von K. Ziegler und Mitarbeiter ²¹⁾, das nach Arbeiten von H. Schmid und P. Karrer ²²⁾ auch auf *t*-Methingruppen ausgedehnt werden kann, mit N-Brom-succin-imid (im folgenden NBS genannt) versucht. Die Umsetzung führte nach Überwindung einiger, sich durch die abnorm hohe Flüchtigkeit des eingesetzten Olefins ¹⁶⁾ ergebender, rein experimenteller Schwierigkeiten, in 24 % der Theorie zu einem Bromierungsprodukt der gewünschten Zusammensetzung, das sich wegen seines flüssigen Aggregatzustandes nur schwer reinigen ließ.

Zunächst schienen außer der Zusammensetzung folgende Gründe für das Vorliegen der von uns angenommenen Struktur eines 1-Brom-bicyclo-(2, 2, 2)-octens zu sprechen:

- a) Die Substanz addiert in Tetrachlorkohlenstoff lebhaft Brom. Die C=C-Doppelbindung ist also erhalten geblieben.
- b) Der durch die Art der Bromierung bedingte, in einer Unzahl von Fällen erprobte Reaktionsmechanismus des N-Brom-succinimids sollte sich nur mit einer Allylbromierung vereinbaren lassen.

Auf Grund der folgenden Versuche erscheint die Struktur aber doch etwas zweifelhaft:

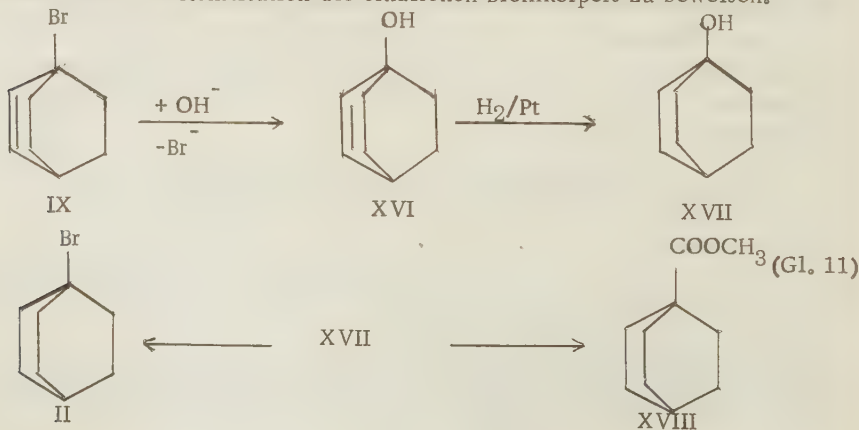
- a) In siedender methanolischer Natriumhydroxydlösung kann man binnen einer halben Minute das Halogen austauschen, wobei Natriumbromid ausfällt.
- b) Aus einer alkoholischen Lösung des Bromproduktes fällt beim Versetzen mit wässriger 0,1n-Silbernitratlösung bei Raumtemperatur binnen 1 sec. ein dicker Silberbromidniederschlag aus.

Vergleicht man damit die Angaben von W. v. E. Doering¹⁰⁾ über das Verhalten des gesättigten Halogenids, dem 1-Brom-bicyclo-(2, 2, 2)-octan, das sich bei 25° mit einer wässrigen Silbernitratlösung erst nach 4 Stunden vollkommen umgesetzt hat, so erscheint der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der zu vergleichenden Substanzen über Erwarten groß. Reagiert doch das dargestellte Bromprodukt, das wir zunächst als 1-Brom-bicyclo-(2, 2, 2)-octen ansahen, 5000-10 000 mal schneller als das gesättigte Bromid.

Eine eingehende Nachprüfung ergab, daß das Halogen entgegen aller Erwartungen nicht oder doch nur zum geringeren Teil an das Brückenkopf-C-Atom getreten war, sondern im wesentlichen Wasserstoffatome der gesättigten Ringarme substituiert hat. Für diese Auffassung sprechen die im nächsten Abschnitt näher diskutierten Gründe.

4. Konstitutionsaufklärung des erhaltenen Bromproduktes

Macht man sich die im vorhergehenden Teil dargelegte Arbeitshypothese zur Darstellung von 1-Brom-bicyclo-(2, 2, 2)-octen zueigen, so sollte es nicht schwer fallen die Konstitution des erhaltenen Bromkörpers zu beweisen.



Wie die beschriebenen Vorversuche zeigten, läßt sich das Halogen leicht gegen eine Hydroxylgruppe austauschen. Es müßte also möglich sein, die Verbindung IX in den ungesättigten Alkohol XVI überzuführen, den man dann über Platin zu XVII hydrieren kann. Der Alkohol XVII ist in der Literatur beschrieben, wie auch seine Umsetzung zu den Verbindungen II und XVIII ¹⁵⁾.

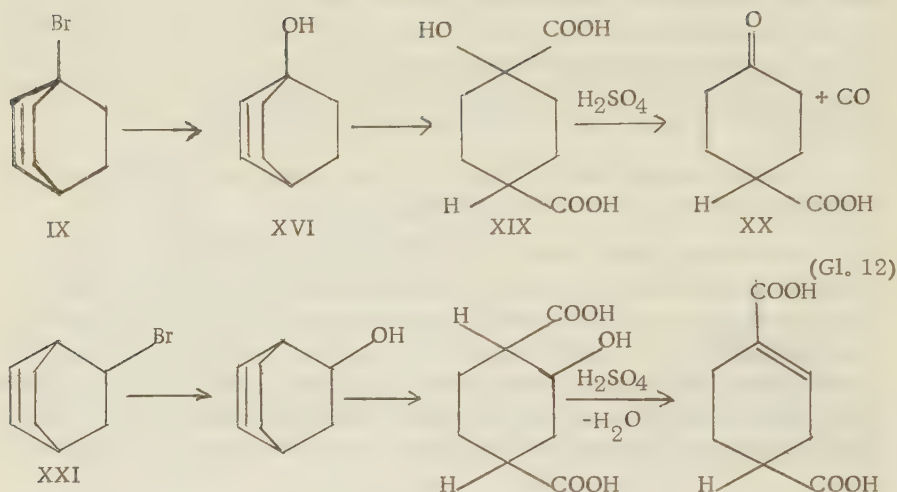
Beim Versuch, unsere Substanz den eben aufgezeigten Reaktionen zu unterwerfen, traten die ersten Unstimmigkeiten auf.

a) Der zu untersuchende bromhaltige Kohlenwasserstoff tauschte zwar sehr schnell sein Halogen in wässrigem Aceton mit Silberoxyd aus. Aber der Austausch erfolgte, wie quantitative Versuche zeigten, nicht vollständig und in von Fall zu Fall wechselnden Mengen, die in nicht erkennbarer Weise von den jeweiligen Reaktionsbedingungen der Halogenierung des Bicyclo-(2, 2, 2)-octens abhingen. Dieser Befund deutet darauf hin, daß es sich bei der auf Grund der Analyse einheitlich erscheinenden Verbindung um ein Isomerengemisch handelt.

b) Der erhaltene gesättigte und kristalline Alkohol ließ sich durch keine physikalische oder chemische Methode schmelzpunktrein erhalten, sondern zerfiel beim vorsichtigen Sublimieren in drei Fraktionen. Der beste Wert liegt dabei um mehr als 60° tiefer als der in der Literatur für das oben beschriebene 1-Hydroxybicyclo-(2, 2, 2)-octen angegebene. Danach kann es sich kaum um die gleiche Verbindung handeln, sondern bestenfalls um ein Isomerengemisch, in dem möglicherweise geringe Anteile des gesuchten Brückenkopf-Alkohols enthalten sind.

Nachdem die Mischnatur unserer Substanz soweit wahrscheinlich gemacht war, versuchten wir nachzuweisen, ob wenigstens geringfügige Mengen des gewünschten tertiären Halogenids entstanden waren. Dies schien uns auf Grund des folgenden Versuches möglich zu sein:

Vom ungesättigten Alkohol XVI ausgehend sollte sich die C=C-Doppelbindung mit Kaliumpermanganat oxydativ zur Carbonsäure XIX öffnen lassen, die - liegt ein Brückenkopfderivat zugrunde - eine α -Hydroxycarbonsäure wäre und sich als solche mit Mineralsäuren in Kohlenmonoxyd und das Keton XX zerlegen lassen sollte. Liegt kein Brückenkopfderivat vor, so ist eine β -Hydroxycarbonsäure zu erwarten, die keine solche Reaktion eingeht. Da sich Kohlenmonoxyd mit Hilfe einer Palladiumchloridlösung spielend und noch in sehr kleinen Mengen nachweisen läßt, sollte auf diesem Wege der Beweis für das Vorhandensein auch geringerer Mengen der Verbindung XVI im Alkoholgemisch möglich sein.

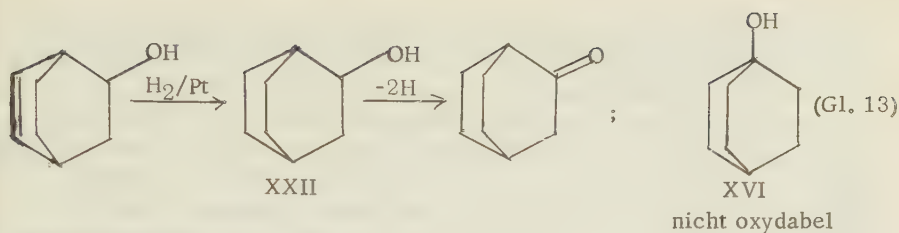


Wir haben die Reaktionen durchgeführt. Bei der oxydativen Ringöffnung des Alkohols erhielten wir wenige Milligramm einer Carbonsäure, die sich in der erwarteten Art in Kohlenmonoxyd überführen ließ, was wir deutlich und reproduzierbar nachweisen konnten. Allerdings war unter diesen Umständen die zugehörige Ketoncarbonsäure nicht zu fassen.

Wenn so auch über das Kohlenmonoxyd die Bildung wenigstens geringer Mengen des angestrebten Brückenkopffhalogenids wahrscheinlich gemacht war, so mußte doch für die Hauptmenge unseres Reaktionsproduktes eine andere Struktur annehmen. Hierfür kamen, da eine Halogenaddition an die $C=C$ -Doppelbindung ausgeschlossen war, nur die Bromierung an

- a) einem der ungesättigten C-Atome unter Bildung eines Vinylbromids oder
- b) die an einem der gesättigten Ringarme in Frage.

Im letzteren Falle dürften wegen der geometrischen Gleichwertigkeit der vier CH_2 -Gruppen nur ein Substitutionsprodukt in zwei geometrischen Formen (das Halogen kann in syn- oder anti-Stellung zur $C=C$ -Doppelbindung stehen) auftreten. Die Ergebnisse der bisher durchgeführten Reaktionen deuten auf die Substitution eines der gesättigten C-Atome hin. Ein Beweis hierfür sollte von den gesättigten Alkoholen aus möglich sein, denn von diesen müßte der der Struktur XXII entsprechende Anteil bei Oxydationsreaktionen in ein Keton übergehen, während der am Brückenkopf-C-Atom hydroxylierte tertiäre Alkohol XVI nicht oxydabel ist:



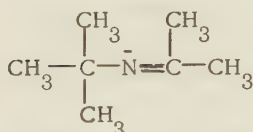
Wir haben auch diese Möglichkeit untersucht, eigenartigerweise aber kein Keton erhalten können. Dieser Umstand hat eine klare Entscheidung sehr erschwert. Trotzdem glauben wir annehmen zu können, daß das Bromatom im Sinne der Struktur XXI an einem gesättigten C-Atom steht, denn von den nach Ausschluß der Brückenkopfhälogenisierung noch verbleibenden beiden (oben diskutierten) Möglichkeiten, erscheint auch das Vorliegen eines Vinylbromids ob der ungewöhnlichen Reaktionsfähigkeit unserer Verbindung sehr unwahrscheinlich. So sollte bei der Hydrolyse ein Keton entstehen. Unser Hydrolysenprodukt zeigte aber gegenüber 2,4-Dinitrophenylhydrazin keinerlei Ketonreaktion. Es bleibt so praktisch nur die Struktur XXI eines sekundären Alkylbromids übrig. Aber selbst für dieses ist die Reaktionsfähigkeit wesentlich höher, als man erwarten dürfte.

Möglicherweise ist diese abnorm hohe Geschwindigkeit auf eine ähnliche intermediäre Bildung eines "nicht klassischen" Carbonium-ions zurückzuführen, wie sie S. Winstein²³⁾ für die Erklärung der überraschend schnell verlaufenden Acetolyse des Tosylates des anti-Hydroxy-norbornens fordert. In diesem Falle müßten wir auch für unsere Verbindung annehmen, daß sich das Halogenatom in anti-Stellung zur C=C-Doppelbindung befindet.

Dieses eigenartige Ergebnis, daß das sonst nur für Allylbromierungen geeignete N-Brom-succinimid bei bicyclischen Ringsystemen das in Brückenkopfstellung befindliche Allyl-C-Atom überspringt, ist nicht ohne Analogiebeispiel. Und zwar fand S. Winstein²⁴⁾, daß im ähnlich konstituierten Bicyclo-(1, 2, 2)-hepta-dien eine in Methanol durchgeführte Bromierung mit N-Bromsuccinimid nicht eines der allylständigen Brückenkopf-C-Atome angreift, sondern unter Substitution eines Wasserstoffatoms an der Methylengruppe zur Bildung eines sehr aktiven "Bromäthers" führt, für den auch eine anti-Stellung des Bromatoms (an der Methylengruppe) zur noch verbleibenden C=C-Doppelbindung diskutiert wird.

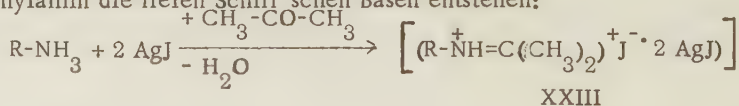
IV. Versuche zur Synthese des t-Alkylrestes am bereits substituierten Stickstoffatom

Da die Einführung eines zweiten t-Alkylrestes in die Aminogruppe des t-Butylamins auf erhebliche Schwierigkeiten stößt, ist es naheliegend, von einer Substanz auszugehen, die neben einem t-Alkylrest am Stickstoffatom noch einen zweiten Alkylrest besitzt, der sich nachträglich zu einer t-Alkylgruppe ausbauen läßt. Solch eine - zunächst hypothetische - Substanz wäre etwa die Schiff'sche Base aus t-Butylamin und Aceton, das Isopropyliden-t-butylamin:

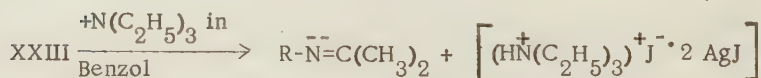


Dieses sollte sich mit metallorganischen Verbindungen, wie z. B. $\text{CH}_3\text{-MgJ}$, zu Di-t-butylamin umsetzen lassen. Solche aliphatischen Ketimine waren aber lange Zeit nicht bekannt und konnten auch im Rahmen dieser Arbeit nicht

durch einfachen Umsatz der betreffenden Amine mit den entsprechenden Ketonen oder deren Ketalen gewonnen werden (selbst im Bombenrohr und, nach einer Untersuchung von E. Specht ²⁵⁾ mit Zinkchlorid als Katalysator). Diese Sachlage änderte sich jedoch sofort, als R. Kuhn und Mitarbeiter ²⁴⁾ eine Methode beschrieben, Silberjodidkomplexe von Jodiden Schiff'scher Basen des Acetons herzustellen und die diesen Salzen zugrunde liegenden Acetonimine zum Teil in Freiheit zu setzen. Man gibt zu diesem Zwecke die Hydrojodide der betreffenden Amine mit Silberjodid in Aceton zusammen. Hierbei bilden sich die Komplexe der Struktur XXIII, aus denen durch Basenaustausch mit Triäthylamin die freien Schiff'schen Basen entstehen:



(Gl. 14)



So gelang es den Autoren u. a. freies N-Isopropylidenbenzyl-imin in 60 % d. Th. herzustellen. Dieser Tatbestand gab uns die Hoffnung, auf gleichem Wege auch N-Isopropyliden-t-butyl-imin darstellen zu können. Wir setzten t-Butylammonium-hydrojodid einmal in Aceton und ein andermal in Cyclohexanon mit Silberjodid um. In jedem Falle lösten sich die Komponenten unter Erwärmen. Nach dem Aufarbeiten erhielten wir bei beiden Ansätzen eine schön weiße Masse, die sich sehr leicht in Aceton löste und mit Wasser unter Abscheidung von Silberjodid zersetzte.

Da das Aceton-imin einen Siedepunkt von voraussichtlich 80-100° er-

warten läßt, beschränkten wir uns für die Versuche zur Freisetzung der eigentlichen Schiff'schen Base auf das aus Cyclohexanon gewonnene Produkt, da dessen Imin bestimmt höher siedet als Benzol und Triäthylamin und sich deshalb durch fraktionierte Destillation aus dem Reaktionsgemisch abtrennen lassen sollte.

Wir setzten t-Butylammonium-hydrojodid mit wechselnden Mengen Silberjodid in Cyclohexanon um und konnten in einer Reihe von Versuchen das Molverhältnis von eingesetztem Amin zu in Lösung gegangenen Silberjodid = 1:1 wahrscheinlich machen. Bei einem Überschuß von AgJ bleibt nämlich ein entsprechender Teil ungelöst zurück und kann so vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden, während es bei einem Unterschuß von AgJ möglich ist, in einer Probe des Reaktionsgemisches weiteres Silberjodid zu lösen ^{†)}.

Leider aber verliefen die so ermunternd begonnenen Versuche insofern enttäuschend, als die aus den vorgenannten Lösungen (im Molverhältnis 1:1) durch Ätherzusatz zur Kristallisation gebrachten Komplexsalze eine gänzlich andere Zusammensetzung zeigten als erwartet. Sie erwiesen sich auf Grund der C, H, N-Bestimmungen als die Additionsverbindung von 2 Mol Silberjodid an 1 Mol t-Butylamin. Demnach hat überhaupt keine Reaktion mit dem Cyclohexanon stattgefunden; d. h., die Umsetzung nimmt einen gänzlich anderen Verlauf als bei den von R. Kuhn untersuchten, sterisch weniger gehinderten Verbindungen. Von weiteren Versuchen sahen wir ab, da sie den Rahmen unserer Themastellung sprengen würden.

^{†)} In einem anderen Falle gelang es uns, ohne daß ein äußerlich erkennbarer Grund hierfür ersichtlich wäre, 2 Mole Silberjodid pro Mol eingesetztes Amin in Lösung zu bringen. Während die Komplexverbindung des Molverhältnisses 1:1 spielend in Aceton löslich war, löste sich der zuletzt beschriebene Körper mit dem Molverhältnis 2:1 (AgJ:Amin) nur noch relativ schwer in diesem Solvens und die erhaltene, anfangs klare Lösung trübte sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung von genau einem Mol Silberjodid. Diese Reaktion trat auch bei absolut trockenem Aceton auf, ist also keine durch Feuchtigkeit bedingte Zersetzung.

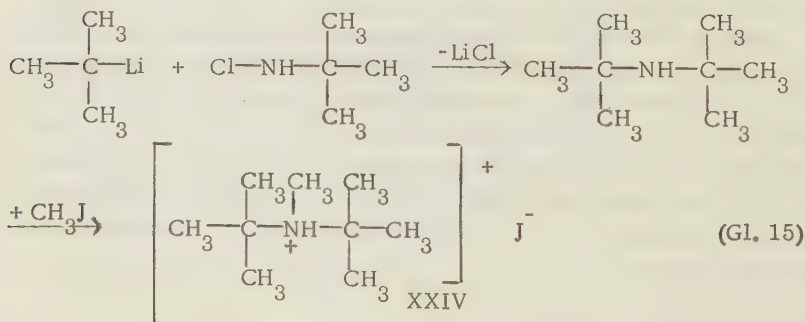
V. Versuche zur Alkylierung t-butylierter Stickstoffverbindungen durch Übertragung eines t-Butyl-carbeniat-ions

Wie die bisher mitgeteilten Ergebnisse zeigten, war es nicht möglich, t-butylierte Stickstoffverbindungen durch Übertragen eines t-Butyl-carbonium-ions zu alkylieren. Die Reaktionen wichen entweder in eine andere Richtung unter Olefinbildung aus, oder aber es trat wegen der zu großen sterischen Hinderung überhaupt keine Umsetzung ein.

Etwas anders sollten die Verhältnisse bei der Übertragung eines t-Butyl-carbeniat-ions liegen. Hier ist die Ausweichreaktion der Olefinbildung mit der Abspaltung eines Hydridions verbunden und dadurch gegenüber der, auf dem Wege einer Protonenabspaltung vor sich gehenden, Olefinbildung aus einem Carbonium-ion erschwert. Aus diesem Grunde haben F. Klages und G. Nober, wie schon in der Einleitung erwähnt, Di-t-butyl-magnesium mit t-Butylchlor-amin umgesetzt und dabei, in allerdings schlechter Ausbeute, ein wenig reines Produkt erhalten.

Der Hauptnachteil bei diesem Versuch von F. Klages und G. Nober bestand in der relativ umständlichen Darstellung der Di-t-butylmagnesiumverbindung, die jeweils nur in sehr verdünnter Lösung hergestellt werden konnte. Es erschien daher zweckmäßig, die Versuche mit der entsprechenden Lithiumverbindung nachzuarbeiten, nachdem in den letzten 10-15 Jahren die Chemie der organischen Lithiumverbindungen derartige Fortschritte gemacht hat, daß die Darstellung von t-Butyl-lithium heute kein Problem mehr ist. Die Verwendung von t-Butyl-lithium sollte darüber hinaus den weiteren Vorteil bieten, daß hier am Metallatom nur ein t-Alkylrest steht (gegenüber zwei am Di-t-butylmagnesium), und daß dadurch die Reaktion am Metallatom sterisch weniger behindert wird.

Die Umsetzung von t-Butyl-lithium mit t-Butylchloramin, im Sinne der folgenden Gleichung 15, wurde zur Vermeidung von Komplikationen bei -40 bis -45° in Äther als Lösungsmittel ausgeführt.



Die Aufarbeitung ergab eine stickstoffhaltige, aminartig riechende Flüssigkeit, die etwa den erwarteten Siedepunkt zeigte, jedoch nur in der geringen Ausbeute von 7 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes t-Butylchloramin, anfiel.

Die flüssige Base ließ sich durch Umsetzen mit Methyljodid in ein kristallisiertes Salz überführen, das auf Grund seiner Zusammensetzung annähernd die für das erwartete Jodmethylat (XXIV) geforderten Werte ergab. Die Kohlenstoffwerte sind jedoch etwas zu niedrig und die Stickstoffwerte etwas zu hoch, was für eine geringfügige Beimengung eines Hydrojodids des Mono-t-butyl-methyl-amins spricht. Eine Abtrennung dieses Anteils war wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge nicht möglich.

Praktischer Teil

1. Versuch zur t-Butylierung von t-Butylacetamid mit t-Butylsulfat

In einem 250 ccm Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem in die Flüssigkeit eintauchenden Thermometer und einem Tropftrichter, legten wir 19,3 g (= 10,5 ccm) Schwefelsäure (D: 1,84) vor und suspendierten darin unter starkem Rühren und äußerer Eiskühlung langsam 11,5 g (= 0,1 Mol) t-Butylacetamid, wobei wir darauf achteten, daß die Temperatur zwischen 20 und 25° blieb. Dann tropften wir 14,8 g (= 18,2 ccm 0,2 Mol) auf ca. 45° vorgewärmtes t-Butanol (um ein Ausfrieren im Tropftrichter zu vermeiden) unter weiterem Rühren so zur Suspension, daß die Temperatur in dem oben angegebenen Bereich blieb. Nachdem alles t-Butanol zugegeben war, rührten wir noch eine halbe Stunde und ließen das Ganze dann 20 Stunden stehen.

Zum Aufarbeiten gossen wir das Reaktionsgut auf Eis, nutschten den Niederschlag ab und wuschen mit wenig Eiswasser mehrmals nach. Wir erhielten so 10,6 g unverändertes t-Butylacetamid zurück. Fp: 96°. Mischschmelzpunkt mit der bei 97-98° schmelzenden Ausgangssubstanz: 96°.

2. Versuch zur t-Butylierung von t-Butylsenföl mit t-Butylsulfat

Zu einer mit Eis von außen gekühlten Mischung von 71,5 g (= 36 ccm 0,73 Mol) konz. Schwefelsäure und 50 ccm Eisessig gaben wir langsam und unter Rühren eine Mischung von 57,6 g (= 62,5 ccm 0,5 Mol) t-Butylsenföl und 43,5 g (= 55,0 ccm 0,58 Mol) t-Butanol so zu, daß die Temperatur 50° nicht überstieg. Die so vereinigten Flüssigkeiten kamen in einen 500 ccm-Drehalskolben, der mit einem wirksamen Rührer, einem Heiznest mit einem geeignet geschalteten Kontaktthermometer und einem Calciumchloridrohr ausgerüstet war. Hier wurde das Reaktionsgut so lange bei 50° ($\pm 3^\circ$) gerührt, bis die anfänglich vorhandenen zwei Phasen homogen geworden waren. Das dauerte 37 Tage (890 Stunden).

Beim Abkühlen schied sich aus der nun homogenen Flüssigkeit ein Kristallbrei ab, der abgenutscht, mit Äther gewaschen und getrocknet wurde. Diese Kristalle waren nicht das erwartete Hydrogensulfat des Di-t-butylamins, sondern sie ließen sich unschwer als t-Butylammonium-hydrogen-sulfat identifizieren (Nachweis der Base als Pikrat).

t-Butylammonium-hydrogensulfat fiel in einer Ausbeute von 34,5 g an, das sind 40 % der Theorie, bezogen auf das eingesetzte t-Butylsenföl.

3. Versuch zur Alkylierung von t-Butylamin mit t-Butylaceta

5,8 g (= 0,1 Mol) t-Butylaceta* und 7,3 g (= 0,1 Mol) t-Butylamin wurden mit 0,1 g t-Butylammonium-hydrogenbromid als Katalysator 12 Stunden im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen stand das Rohr unter einem geringen Überdruck und wenige Kristalle (0,5 g) hatten sich abgeschieden. Diese Kristalle erwiesen sich als t-Butylammonium-acetat (neben dem als Katalysator zugesetzten Hydrobromid).

Ansonsten konnten nur die Ausgangssubstanzen zurückerhalten werden.

4. Zur Darstellung von Cyclohexen-on

In der Vorschrift von W. v. E. Doering¹²⁾ war der Katalysator nicht näher beschrieben. In einer Reihe von Versuchen erwies sich die nachstehende Vorschrift als die beste; die Ausbeute an Cyclohexen-on lag aber auch hier unter den Ausbeuten, die die Literatur angibt.

458 g (= 565 ccm) Cyclohexen und 75 Tropfen Katalysator^{†)} wurden 52 Stunden lang mit Sauerstoff behandelt. Die Ausbeute betrug 125 g Rohprodukt, das sind um 37 % weniger, als Doering angibt. Die Weiterverarbeitung zum reinen Cyclohexen-on verlief wie in der Literatur beschrieben.

5. Darstellung von 1-Acetoxy-cyclohexa-dien

92 g (= 93 ccm) Cyclohexen-on, 116 ccm Essigsäureanhydrid und 20 g frisch geschmolzenes und gepulvertes Natriumacetat werden 3 Stunden am Rückfluß gekocht und möglichst rasch mit Eiswasser gekühlt. Nachdem das Natriumacetat auskristallisiert ist, saugt man davon ab und destilliert das Filtrat i. V. über eine gute Kolonne. Man erhält dabei fünf Fraktionen:

Tabelle 2

Frakt.	Kp bei 10 mm Hg:	Menge:
I	31 - 38,5 °C	63,9 g
II	39,5 - 41 °C	48,0 g
III	44 - 47 °C	13,0 g
IV	47 - 58,5 °C	70,2 g
V	60 - 62 °C	11,2 g
kein wesentlicher Rückstand		
		206,3 g

†) Als Katalysator wurde eine gesättigte Lösung von Cobalt-naphthenat (12 % Co) in Petroläther (80-120°) verwendet.

Zum Nachweis eines eventuellen Gehaltes an Essigsäureanhydrid wurden Proben sämtlicher Fraktionen mit Wasser geschüttelt, wobei sie sich als unlöslich erwiesen. Anschließend versetzte man das Gemisch der beiden Phasen mit 3 Tropfen Schwefelsäure (1:5) und erwärmte zum Sieden. Hierbei gingen die Proben von Fraktion I und II vollkommen, die von Fraktion III zum größten Teil in Lösung. Diese bestanden also hauptsächlich aus Essigsäureanhydrid.

Proben von Fraktion IV und V lösten sich nicht und rochen nicht nach Essigsäureanhydrid, sondern deutlich esterartig. Fraktion V diente für weitere Reaktionen, Fraktion IV wurde nochmals destilliert und ergab weitere 4 Fraktionen.

Tabelle 3

Frakt.	Kp bei 10 mm Hg:	Menge:
I	31 - 48 °C	sehr wenig
II	48 - 50 °C	sehr wenig
III	51 - 55 °C	33,6 g
IV	55,2 - 58,8 °C	11,3 g
		44,9 g

Proben von Fraktion I und II erwiesen sich wiederum als in der Hauptsache aus Essigsäureanhydrid bestehend und wurden verworfen. Die Fraktion III und IV zeigten folgenden Brechungsindex:

$$III \text{ } n_D^{25} = 1,4778 ; \quad IV \text{ } n_D^{25} = 1,4632.$$

Die Literatur gibt demgegenüber für das auf nicht näher bekanntem Wege dargestellte 1-Acetoxy-cyclohexa-dien einen Brechungsindex von $n_D^{25} = 1,4720$ an¹²⁾.

Damit bestehen die Fraktionen V, III und IV wohl im wesentlichen aus dem gesuchten Ester. Als reines Präparat aber ist diese Flüssigkeit nicht anzusehen.

Die Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Cyclohexen-on, betrug 56,1 g (= 42,3 % der Theorie).

Die Identifizierung von 1-Acetoxy-cyclohexa-dien geschah durch Addition von Maleinsäureanhydrid zum 1-Acetoxybicyclo-(2,2,2)-octen-2,3-dicarbonsäure-anhydrid nach den Angaben von W. v. E. Doering. Diese Nacharbeit bestätigt die Bedenken bezüglich der Reinheit des dargestellten

Enolesters, da die Ausbeute an Maleinsäure-Additionsprodukt deutlich geringer war, als die Literatur angibt. Sie betrug 1,2 g (= 10,6 % d. Th.) an weißen Nadeln, die bei 138° schmolzen. Doering gibt 125-145° an.

6. Versuch zur Umsetzung von 1-Acetoxy-cyclohexa-dien mit Acrolein

1. ohne Lösungsmittel:

10,5 g 1-Acetoxy-cyclohexa-dien und 8,6 g (= 10,0 ccm) Acrolein wurden im Bombenrohr 19 Stunden auf 120° erhitzt. Zum Aufarbeiten des Reaktionsgutes wurde fraktioniert destilliert. Dabei bekam man 6,4 g (= 61 % der eingesetzten Menge) an nicht umgesetzten 1-Acetoxy-cyclohexa-dien zurück, während das Acrolein offensichtlich zu der im Rückstand gebliebenen hellbraunen, zähen Masse verharzte.

2. mit Benzol als Lösungsmittel im offenen Gefäß:

8,9 g 1-Acetoxy-cyclohexa-dien, 5,15 ccm Acrolein und 4 ccm abs. Benzol wurden 30 Stunden auf dem Dampfbad am Rückfluß erhitzt.

Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches erhielt man ebenfalls den größten Teil des eingesetzten Enolesters, sowie hier auch das Acrolein unverändert zurück; es blieb wenig Rückstand.

7. Zur oxydativen Decarboxylierung von Bicyclo-(2, 2, 2)-octan-2, 3-dicarbonsäure-anhydrid

Die Nacharbeitung der von Doering ¹⁵⁾ angegebenen Vorschrift zur oxydativen Decarboxylierung von Bicyclo-(2, 2, 2)-octan-2, 3-dicarbonsäure-anhydrid ergab, daß die Reaktion nur mit "aktivem" Bleidioxid ¹²⁾ zu der in der Literatur angegebenen Ausbeute führt. Mit gewöhnlichem Bleidioxid, wie verwendeten das analysenreine Produkt der Firma MERCK, trat keine Reaktion ein.

8. Decarbonylierung von Bicyclo-(2, 2, 2)-octenyl-5-formaldehyd

27,2 g (= 26,3 ccm, 0,5 Mol) Bicyclo-(2, 2, 2)-octenyl-5-formaldehyd und 5 ccm Di-*t*-butylperoxyd (= DTBP) werden im 0,2-l-Autoklaven 5 Stunden auf 150° erhitzt. Der Druck im Autoklaven steigt dabei auf 20 atm.

Die resultierende hellbraune Flüssigkeit gibt man in einen Sublimator und erhitzt diesen langsam in einem Ölbad. Dabei sublimiert das entstandene Bicyclo-(2, 2, 2)-octen und wird von Zeit zu Zeit vom Kühlfinger abgekratzt. Sobald das Ölbad 150° erreicht hat, ist im allgemeinen alles Olefin sublimiert.

Den Rückstand destilliert man i. V. und erhält so bei 84-85°/12 mm Hg

9,6 g (35 %) des eingesetzten Aldehyds unverändert zurück.

An Ausbeute erhält man 21,8 g Rohprodukt, das aus Methanol umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd getrocknet 17,0 g reines Bicyclo-(2, 2, 2)-octen ergibt. Das sind 48 % d. Th., bezogen auf den tatsächlich umgesetzten Aldehyd. Fp = 113°.

9. Acetalisierung von Bicyclo-(2, 2, 2)-octenyl-5-formaldehyd

In einem 500 ccm Rundkolben, ausgerüstet mit einer Füllkörperkolonne und einer Destillationsbrücke, werden 125 g Bicyclo-(2, 2, 2)-octenyl-5-formaldehyd²⁸⁾, 150 ccm ortho-Ameisensäureäthylester und eine Spatelspitze p-Toluol-sulfonsäure langsam erwärmt. Nach kurzer Zeit setzt eine Reaktion ein und 73 ccm Ameisensäure-äthylester destillieren bei 54° über. Den Rückstand destilliert man i. V. vom Katalysator ab und erhält zwischen 93° und 96° / 11 mm Hg 147,9 g (= 76,6 % d. Th.) Bicyclo-(2, 2, 2)-octenyl-2-formaldehyd-diäthylacetal.

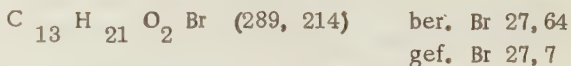
Diese Substanz addiert in Tetrachlorkohlenstoff Brom und gibt mit Natriumbisulfitlösung keine Additionsverbindung mehr.

10. Modellreaktion zur Bromierung von bicyclischen Olefinen mit N-Brom-succinimid

ausgeführt am Acetal des Bicyclo-(2, 2, 2)-octenyl-5-formaldehyd.

10,8 g (= 0,05 Mol) Bicyclo-(2, 2, 2)-octenyl-5-formaldehyd-diäthylacetal, 1,9 g NBS und 7,5 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden 30 Minuten am Rückfluß gekocht. Es löste sich alles zu einer hellbraunen Flüssigkeit. Eine Probe gab mit angesäuerter Kaliumjodidlösung keine Jodausscheidung mehr. Nach Entfernung des Lösungsmittels bei Atmosphärendruck destillierten zwischen 92 und 93° / 11 mm Hg 8 g einer öligen Flüssigkeit.

In Tetrachlorkohlenstoff addierte die Substanz sofort Brom und mit Natriumbisulfitlösung trat keine Reaktion ein.



11. Bromierung von Bicyclo-(2, 2, 2)-octen mit N-Brom-succinimid

a) im Bombenrohr:

5,4 g (= 0,05 Mol) Bicyclo-(2, 2, 2)-octen, 9,15 g (= 0,05 Mol) NBS

(97 %ig), 0,5 ccm (= 0,005 Mol) t-Butylhydroperoxyd (= TBHP) und 7,5 ccm Methylenchlorid werden 16 Stunden im Bombenrohr auf 120° erhitzt.

Nach dem Abkühlen setzten sich im Rohr Kristalle ab. Der Rohrinhalt wird mit Methylenchlorid aus dem Rohr herausgespült und von den Kristallen abgenutscht. Die Kristalle erweisen sich, aus Methanol umkristallisiert, als Succinimid und haben einen Schmelzpunkt von 124°.

Das Filtrat wird destilliert. Bei Atmosphärendruck geht dabei Methylenchlorid über; i. V. kommen zuerst wenige Kristalle von Bicyclo-(2, 2, 2)-octen und dann zwischen 74 und 82°/11 mm Hg eine Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wird in Methylenchlorid aufgenommen und aus einer Mikrodestillationsapparatur erneut destilliert. Bei 12 mm Hg erhält man dabei zwischen 79 und 82° 1,4 g eines bromhaltigen Produktes, das sind 15 % der Theorie.

b) im offenen Gefäß:

In einem 250 ccm-Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer und einem mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Rückflußkühler, legt man 17 g (= 0,157 Mol) Bicyclo-(2, 2, 2)-octen in 25 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 1,5 ccm (= ca. 0,015 Mol) TBHP vor. Nun wird das Reaktionsgut zum Sieden erhitzt. Unter Rühren versetzt man es dann vorsichtig und portionsweise (durch den sonst mit einem Glasstopfen versehenen dritten Hals des Kolbens) mit 28,8 g (= 0,157 Mol) NBS (97 %ig). Nach 30 Minuten ist alles NBS zugegeben, worauf man noch einmal 30 Minuten unter Rückflußkochen rührt. Die Aufarbeitung geschieht wie unter a) angegeben.

Ausbeute: 8,1 g bromhaltige Substanz, das sind 27 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes Olefin.

Das bei beiden Versuchen erhaltene Produkt ist eine ölige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 82-84°/12 mm Hg und einem Schmelzpunkt von -27°.

$C_8 H_{11} Br$	(187, 084)	ber. Br 42, 72
		gef. Br 41, 7

In Tetrachlorkohlenstoff gelöst addiert die Substanz lebhaft Brom.

In Äthanol gelöst und mit 2 ccm einer 20 %igen methanolischen Natriumhydroxydlösung zum Sieden erhitzt, fällt binnen 30 sec. ein weißer Niederschlag aus, der sich unschwer als Natriumbromid identifizieren läßt.

Eine andere alkoholische Lösung der Substanz tauscht schon in der Kälte, mit 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt, nach 1-2 sec. Brom aus, das als Silberbromid ausfällt.

12. Versuch, das Bromprodukt aus Versuch 11 mit Silberoxyd in wässrigem Aceton zu verseifen

0,4 g der zu untersuchenden Substanz wurden in 3 ccm 80%igem Aceton ohne Trübung gelöst und diese Lösung nach und nach unter Schütteln mit wenig Silberoxyd versetzt. Es bildete sich nach einer kurzen Verzögerung Silberbromid, so daß binnen 30 sec. alles reaktionsfähige Brom ausgetauscht war. Ein weiterer Zusatz von AgJ zeitigte keine Reaktion mehr, obwohl im Verseifungsprodukt qualitativ Halogen nachgewiesen werden konnte.

Um das Verhältnis von reaktionsfähigem zu reaktionsträgem Halogen zu bestimmen, wurden die Ausbeuteverhältnisse quantitativ nachgeprüft, wobei verschiedene Anteile an reaktionsfähigem Halogen nachgewiesen wurden. Als Beispiele seien die folgenden beiden Versuche angeführt:

a) 7,4 g (= 0,041 Mol) Bromprodukt wurden in 50 ccm 80%igem Aceton gelöst und mit 5,5 g (= 0,024 Mol) Ag_2O 9 Stunden bei Raumtemperatur mechanisch geschüttelt. Wir filtrierten dann vom Rückstand ab, wuschen diesen mit wenig Aceton mehrmals aus und behandelten ihm mit halbkonzentrierter Salpetersäure um evtl. noch vorhandenes Silberoxyd zu lösen. Nach dem Waschen mit Wasser, bis dieses nicht mehr sauer reagierte, wurde der nun gelbe Niederschlag getrocknet und gewogen. Das Gewicht des isolierten Silberbromids betrug 8,8 g, das sind 99 % der Theorie, bezogen auf den eingesetzten Bromkörper.

Das Filtrat wurde mit viel Wasser versetzt, wobei sich eine zweite, schwerere Phase abschied. Diese nahmen wir mit Methylenchlorid auf und schüttelten die wässrige Phase mehrmals mit dem gleichen Reagens aus. Die vereinigten Extrakte wurden über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel abgezogen. Die zurückbleibende Substanz destillierten wir aus einer Mikroapparatur i. V., wobei am besten die Vorlage, wegen der großen Flüchtigkeit bicyclischer Ringverbindungen, mit Eiswasser gekühlt wird. Zwischen 80 und 82°/10 mm Hg ging eine Flüssigkeit über, die zum Teil in der Vorlage, und am Ende der Destillation auch im Kühler, auskristallisierte.

Die Ausbeute (an Flüssigkeit und Kristallen) betrug 2,8 g, das sind 57 % d. Th., bezogen auf den eingesetzten Bromkörper. Eine Elementaranalyse zeigte, daß die Substanz halogenfrei war.

b) 1,1 g Bromprodukt wurden in 10 ccm 80%igem wässrigem Aceton ohne Trübung gelöst und portionsweise mit Ag_2O versetzt. Nach Zugabe von 0,5 g Silberoxyd war die Umsetzung nach 30 sec. beendet. Es waren also nur 75 % der theoretisch notwendigen Menge Ag_2O verbraucht worden.

Die weitere Aufarbeitung geschah wie oben beschrieben. Wir erhielten 0,4 g einer Flüssigkeit, deren Siedepunkt $80^{\circ}/10$ mm Hg betrug. Die Elementaranalyse ergab einen geringen Bromgehalt.

13. Parallelversuch mit Isopropylbromid

Isopropylbromid wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Versuch 12 a) mit etwas mehr als der stöchiometrischen Menge Ag_2O versetzt. Es mußte 15 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt werden, ehe ein vollkommener Halogenaustausch stattgefunden hatte.

14. Versuch zur Reinigung des Reaktionsproduktes aus Versuch 12 a)

Um das vermutliche Isomerengemisch zu trennen, wurde der erhaltene Alkohol (2,8 g = 0,0226 Mol) mit 2,5 g (= 0,0245 Mol) Essigsäureanhydrid und einer Spatelspitze trockenem Natriumacetat versetzt und 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Wir hofften, daß hierbei nur der sekundäre Alkohol verestert wird, während die geringen Anteile des möglicherweise vorhandenen tert. Alkohols mit der Hydroxylgruppe am Brückenkopf-C-Atom, unangegriffen bleiben.

Nach kurzem Anwärmen schon setzte eine lebhafte Reaktion ein, so daß man für eine geraume Zeit die äußere Wärmezufuhr entbehren konnte. Nach dem Erkalten wurde die feste Masse in Wasser gelöst, wobei sich eine zweite, schwerere Phase abschied. Diese wurde in Äther aufgenommen, während die wässrige Phase vorsichtig mit Natriumbicarbonat neutralisiert und dann mehrmals mit wenig Äther ausgeschüttelt wurde. Die vereinigten ätherischen Lösungen trockneten wir über Nacht mit Natriumsulfat, zogen dann das Lösungsmittel ab und destillierten den Rückstand aus einer Mikroapparatur i. V. Zwischen 85 und $87^{\circ}/10$ mm Hg gingen 1,8 g Ester (= 48 % d. Th.) über, die auf Grund unserer Arbeitshypothese nur dem sec. Alkohol entstammen konnten.

Diese 1,8 g des noch ungesättigten Esters wurden in 10 ccm frisch destilliertem Eisessig gelöst, mit 10,2 mg Platinoxid versetzt und bei 24° und 716 mm Hg in einer Hydrierapparatur hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 248 ccm H_2 = 86 % der Theorie.

$$\frac{1,8}{166} \cdot 26,6 = 0,2884 \text{ (Liter) Wasserstoff (= 100 \%)}.$$

Der hydrierte Ester wurde vom Katalysator abfiltriert, die Essigsäure mit Natronlauge neutralisiert und das Ganze dann mit einem Überschuß von festem

Natriumhydroxyd versetzt und 15 Stunden am Rückfluß gekocht. Das erkaltete Reaktionsgemisch zogen wir mehrmals mit wenig Äther aus, wuschen den Extrakt hintereinander mit verd. Schwefelsäure, Bicarbonatlösung und Wasser und trockneten ihn dann über Nacht mit Natriumsulfat.

Nachdem das Lösungsmittel abgezogen war, destillierten wir den Rest i. V. aus einer Mikroapparatur. Zwischen 90 und 93°/10 mm Hg ging eine Flüssigkeit über, die nahezu vollständig im Kühler ausfror. Durch Erwärmen des Kühlers mit Wasserdampf konnten die Kristalle geschmolzen und aufgefangen werden. Die Ausbeute betrug 0,7 g hydrierter und verseifter Substanz. Das sind 52 % d. Th., bezogen auf 1,8 g des eingesetzten ungesättigten Esters.

Diese 0,7 g Substanz sollten den von tert. Alkohol freien, hydrierten Alkohol XXII darstellen. Sie erwies sich aber immer noch als uneinheitlich, denn sie zerfiel beim vorsichtigen Erwärmen in einem kleinen Sublimator (zuerst im Vacuum und dann im Hochvacuum) in die folgenden drei Fraktionen:

a) Fp: 87-114°; b) 98-135°; c) 140-176°.

Alle drei Fraktionen waren frei von nachweisbaren Heteroatomen und gaben keine Reaktion, die auf eine C=C-Doppelbindung schließen ließ.

15. Oxydation des aus Versuch 12 gewonnenen ungesättigten Produktes

In einem 500 ccm-Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem wirksamen Rührer, einem Gaseinleitungsrohr und einem Tropftrichter legten wir eine Lösung von 2,3 g (= 0,0185 Mol) (des aus dem Versuch 12 analogen gewonnenen) ungesättigten Alkohols in 50 ccm Aceton (über KMnO_4 stabilisiert) vor und tropften bei Zimmertemperatur unter Rühren und Durchleiten von CO_2 im Laufe von 18 Stunden eine wässrige Lösung von 8 g KMnO_4 nach Maßgabe des Verbrauchs zu. Der ausgeschiedene Braunstein wurde dann durch Durchleiten von wenig SO_2 reduziert und das überschüssige Schwefeldioxyd durch Ansäuern und kurzes Rückflußkochen entfernt.

Nachdem über eine kleine Kolonne alles Aceton abgedampft war, wurde der Rückstand mehrmals mit wenig Äther ausgezogen und der Ätherextrakt mit Natriumsulfat über Nacht getrocknet. Der Äther wurde dann vertrieben. Als Rückstand blieb eine dunkelbraune Kristallmasse. Durch vorsichtiges Abpressen am Tonteller und Waschen mit wenigen Tropfen Methylenchlorid erhielten wir 16 mg einer nur noch wenig gefärbten Substanz, die vermutlich die gesuchte α -Hydroxy-dicarbonsäure darstellt.

16. Die Kohlenmonoxyd-Abspaltung des bei Versuch 15 erhaltenen Oxydationsproduktes

Diese 16 mg Oxydationsprodukt wurden geteilt und mit den beiden Proben jeweils der gleiche Versuch ausgeführt:

In einem kleinen Reagensglas (ca. 6 mal 45 mm) tropften wir zu einer der beiden Proben wenig konz. Schwefelsäure und verschlossen das Rohr schnell mit einem vorher aufgepaßten, gebogenen Glasrohr, dessen Spitze wir in eine wässrige Palladiumchloridlösung hielten. Beim vorsichtigen Erwärmen des Reaktionsgutes trat Zersetzung der Substanz ein und ein deutlich sichtbarer Gasstrom perlte durch die Palladiumlösung.

Schon während dieser Operation schied sich an der Rohrrinnenwand ein dunkler Palladiumfilm ab, dem im Laufe von einigen Stunden eine Reihe von größeren Palladiumflimmerchen folgten. Dieses Ergebnis konnten wir mit der zweiten Probe glatt reproduzieren. Entsprechende Blindversuche blieben ohne Befund.

17. Umsetzen des aus Versuch 14 gewonnenen Reaktionsproduktes mit Salpetersäure

Die aus Versuch 14 gewonnene Substanz sollte nach unserer Arbeitshypothese das Gemisch von (geometrisch isomeren) gesättigten, sekundären Alkoholen sein, die sich durch Dehydrierung in ein und dasselbe Keton überführen lassen sollten.

Zum Nachweis dieser Ketonverbindung wurde eine Probe der zu untersuchenden Substanz mit 65%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad am Rückfluß längere Zeit gekocht, ohne daß eine merkliche Reaktion festgestellt werden konnte. Die erhaltene immer noch kristalline Substanz zeigte weder mit Phenylhydrazin noch mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin die erwartete Hydrasonbildung.

18. Versuche zur Darstellung Schiff'scher Basen im Bombenrohr

8,3 g (= 0,05 Mol) Cyclohexanon-diäthylacetal und 7,3 g (= 0,1 Mol) t-Butylamin wurden ohne Katalysator 100 Stunden in einem 0,2 l-Autoklaven auf 150° erhitzt. Beim sorgfältigen Destillieren des Reaktionsgutes erhielten wir zwei Fraktionen. Fraktion 1 ging zwischen 73 und 76° über und bestand aus Äthanol und t-Butylamin und Fraktion 2 siedete zwischen 52 und 54°/11 mm Hg. Eine Elementaranalyse zeigte, daß diese Fraktion keinen Stickstoff enthielt.

19. Versuch zur Darstellung von Silberjodidkomplexen von Jodiden Schiff'scher Basen aus Cyclohexanon

Wir haben in Analogie zur Vorschrift von R. Kuhn und Mitarbeiter²⁴⁾ in einer 300 ccm Schliffalle 74 g (= 0,368 Mol) t-Butylammonium-hydrojodid mit 86,5 g (= 0,368 Mol) Silberjodid in 57 g (= 60 ccm, 0,58 Mol) Cyclohexanon 2 Stunden mechanisch geschüttelt. Schon nach wenigen Minuten setzte unter gelindem Erwärmen der Reaktionsmischung eine Reaktion ein, die man äußerlich daran erkennen konnte, daß fast alles zugesetzte Salz in Lösung ging. Bald darauf begann sich ein Kristallbrei abzuscheiden. Dieser wurde nach Beendigung der Reaktion abgenutscht und in 25 ccm Aceton gelöst. Hierbei blieben 0,8 g nicht umgesetztes Silberjodid zurück.

Aus der Acetonlösung läßt sich der Komplex leicht mit Äther oder Methylenchlorid fällen. Wir machten von dieser Reaktion in diesem Versuch nur bei einem Teil der Acetonlösung Gebrauch und erhielten nach dem Abnutschen und Waschen des Niederschlages mit Äther und Trocknen im Exsiccator - umgerechnet auf die ganze Lösung - 105 g Komplex.
Fp: 204-208° unter Zersetzung.

Den anderen Teil der Lösung engten wir im Vacuum ein und ließen das Komplexsalz im Eisschrank auskristallisieren. Diese Operation wurde zweimal wiederholt und aus der letzten Lösung der Komplex mit Methylenchlorid gefällt. Diese Fraktion sollte nach sorgfältigem Trocknen analysenrein sein. Sie schmolz exakt zwischen 214 und 215° unter Zersetzung.

$C_4 H_{11} N J_2 Ag_2$ (542, 736):	ber.	gef.
% C :	8,85	8,90
% H :	2,00	2,02
% N :	2,58	2,37

20. Zur Darstellung von t-Butyl-lithium

In Analogie zu der Vorschrift von R. Huisgen und L. Zirngibl²⁷⁾ suspendierten wir unter einem während des ganzen Versuchs laufenden Stickstoffstromes 4 g (= 0,625 g-Atome) Lithium in 40 ccm 240° heißem Paraffinöl, reinigten das Lithium nach dem Erkalten der Suspension mit abs. Äther und überführten es in die (im evakuierten Zustand) durch Befächeln mit einer Bunsenflamme sorgfältig getrockneten Apparatur (bestehend aus einem 500 ccm-Dreihalskolben mit einem Rührer, einem Tropftrichter und je einem Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr), wobei noch insgesamt 250 ccm abs. Äther vorgelegt wurden. Nachdem der Kolbeninhalt auf -40° abgekühlt war, tropften wir binnen 25-30 Min. 23,3 g (= 27,2 ccm, 0,25 Mol) t-Butylchlorid (Kp: 50-51°) in

15 ccm abs. Äther in einem solchen Tempo zu, daß die Innentemperatur von -34° nicht überstiegen wurde. Die Beendigung der Bildung des t-Butyl-lithiums ist am Verschwinden des Lithiums und am Auftreten einer grünlichen Färbung der Lösung zu erkennen.

21. Umsetzung von t-Butyl-lithium mit t-Butylchloramin

In die nach Versuch 20 hergestellte Lösung von t-Butyl-lithium tropften wir die über scharf getrocknetem Calciumchlorid 48 Stunden getrocknete ätherische Lösung von t-Butyl-chloramin ³⁾ (nach jodometrischer Bestimmung 0,1116 Mol Substanz enthaltend) so langsam ein, daß die oben angegebene Höchsttemperatur von -34° gewahrt blieb. Das nahm ca. 40 Min. in Anspruch. Wir rührten dann noch weitere 40 Min. und ließen schließlich über Nacht stehen.

Zum Aufarbeiten gossen wir auf Eis, trennten die ätherische Schicht ab und ätherten die wässrige Phase mehrmals aus. Die vereinigten Ätherextrakte wurden nach dem Trocknen über Natriumsulfat sorgfältig an einer wirksamen Kolonne fraktioniert. Dabei blieb ein flüssiger Rest zurück, der im Vacuum bei 12 mm Hg zwischen 44 und 48° überging.

Ausbeute: 0,95 g, das sind 6,6 % d. Th., bezogen auf eingesetztes t-Butyl-chloramin. Die Flüssigkeit riecht stark aminartig und gibt mit Methyljodid schöne Kristalle, die wir aus Isopropylalkohol umkristallisierten.

Fp: 231° unter Zersetzung.

Es wurde das ionogen gebundene Jod durch Titrieren mit einer Silbernitratlösung unter Verwendung von Eosin als Indikator bestimmt.

$C_9 H_{22} N J$ (271, 194)	ber.	gef.
% C :	39,86	37,55
% H :	8,18	7,72
% N :	5,16	5,44
% J :	46,80	46,86.

Literatur-Verzeichnis

- 1) B. 11, 1938 (1878)
- 2) Dissertation R. Heinle, München (1952)
- 3) A. 547, 25 (1941)
- 4) E. Wolffhardt, B. 80, 68 (1947)
- 5) J. Hine, Physical Chemistry, New York 1956, 180
- 6) Arch. Pharm. 231, 677 (1893)
- 7) Org. Syntheses 29, 18 (1949)
- 8) A. 568, 192 (1950)
- 9) S. G. Cohen und A. Schneider, Am. Soc. 63, 3382 (1941)
- 10) Am. Soc. 75, 1008 (1953)
- 11) J. chem. Phys. 21, 263-4 (1953)
- 12) Dissertation W. P. Whelan jr., Columbia University (1953)
- 13) O. Diels und K. Alder, A. 460, 115 (1928)
- 14) Am. Soc. 75, 637 (1953)
- 15) Dissertation M. Finkelstein, Yale University, USA
- 16) B. 75, 1379-84 (1942)
- 17) Am. Soc. 74, 4370-2 (1952)
- 18) Am. Soc. 77, 594 (1955)
- 19) Am. Soc. 74, 3000-1 (1952)
- 20) Am. Soc. 69, 2916 (1947)
- 21) A. 551, 80 (1942)
- 22) Helv. 29, 573 (1946)
- 23) Am. Soc. 77, 4183 (1955)
- 24) Am. Soc. 78, 592 (1956)
- 25) Diplomarbeit E. Specht, Universität München (1954)
- 26) B. 90, 563 (1957)
- 27) Diplomarbeit L. Zirngibl, Universität München (1956)
- 28) O. Diels und K. Alder, A. 478, 144 (1934)

Lebenslauf

Am 20.3.1927 wurde ich als Sohn des Architekten und Bau-meisters Hans Dietrich und seiner Ehefrau Auguste, geborene Vogl, in München geboren.

Nach Besuch der Volksschule trat ich dort in die Oberschule im Ludwigs-Gymnasium ein und legte hier 1947 meine Reifeprüfung ab. In diese Zeit fällt der Tod meines Vaters am 21. September 1937 und mein Wehrdienst von Juni 1943 bis Juni 1945.

An der Universität München leistete ich 1947 ein halbes Jahr Aufbaudienst und erhielt im Sommer-Semester 1949 einen Laborplatz. Am 16.5.1952 unterzog ich mich der Diplomchemiker-Vorprüfung und am 3.6.1955 der Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Im Anschluß daran begann ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Friedrich Klages die vorliegende Arbeit.

